

SÉRIE A, N° 155

N° D'ORDRE :

177

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université*

PAR

**Robert HERZOG**

1<sup>re</sup> Thèse : **SUR LA CONSTITUTION**  
**DES CHLORURES D'ACIDES**  
 **$\alpha$  ACÉTOXYLÉS**

2<sup>e</sup> Thèse : **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTE**

Soutenues le 16 Juin 1927 devant la Commission d'examen.

MM. JEAN PERRIN . . . *Président.*

BLAISE . . . . .

M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS . . .

*Examineurs.*

PARIS  
**LIBRAIRIE PICART**

59, BOULEVARD SAINT-MICHEL

1927



SÉRIE A, N° 155

N° D'ORDRE :

177

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université*

PAR

**Robert HERZOG**

1<sup>re</sup> Thèse : **SUR LA CONSTITUTION  
DES CHLORURES D'ACIDES  
 $\alpha$  ACÉTOXYLÉS**

2<sup>e</sup> Thèse : **PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ**

Soutenues le // Juin 1927 devant la Commission d'examen.

MM. JEAN PERRIN . . . *Président.*

BLAISE . . . . . { *Examineurs.*

M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS .

PARIS  
**LIBRAIRIE PICART**

59, BOULEVARD SAINT-MICHEL

1927

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen ..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire ... P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profes<sup>rs</sup> honoraires... { P. PUISEUX. H. LEBESGUE.  
V. BOUSSINESQ. A. FERNBACH.  
A. JOANNIS. A. LEDUC.  
H. LE CHATELIER. G. SAGNAC.



|                   |                               |                                                |                                           |
|-------------------|-------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                   | ÉMILE PICARD .....            | Analyse supérieure et algèbre supérieure.      |                                           |
|                   | G. KOENIGS .....              | Mécanique physique et expérimentale.           |                                           |
|                   | E. GOURSAT .....              | Calcul différentiel et calcul intégral.        |                                           |
|                   | P. JANET .....                | Electrotechnique générale.                     |                                           |
|                   | F. WALLERANT .....            | Minéralogie.                                   |                                           |
|                   | H. ANDOYER .....              | Astronomie.                                    |                                           |
|                   | P. PAINLEVÉ .....             | Mécanique analytique et mécanique céleste.     |                                           |
|                   | E. HAUG .....                 | Géologie.                                      |                                           |
|                   | Gabriel BERTRAND ..           | Chimie biologique.                             |                                           |
|                   | M <sup>me</sup> P. CURIE..... | Physique générale et radioactivité.            |                                           |
|                   | M. CAULLERY .....             | Zoologie (Évolution des êtres organisés).      |                                           |
|                   | C. CHABRIÉ .....              | Chimie appliquée.                              |                                           |
|                   | G. URBAIN .....               | Chimie minérale.                               |                                           |
|                   | Émile BOREL .....             | Calcul des probabilités et Phys. mathém.       |                                           |
|                   | L. MARCHIS .....              | Aviation.                                      |                                           |
|                   | Jean PERRIN .....             | Chimie physique.                               |                                           |
|                   | Reiny PERRIER ..              | Zoologie (Enseignement P. C. N.).              |                                           |
|                   | H. ABRAHAM .....              | Physique.                                      |                                           |
|                   | M. MOLLIARD.....              | Physiologie végétale.                          |                                           |
|                   | E. CARTAN .....               | Géométrie supérieure.                          |                                           |
| Professeurs ..... | L. LAPICQUE .....             | Physiologie générale.                          |                                           |
|                   | E. VESSIOT .....              | Theorie des groupes, et calcul des variations. |                                           |
|                   | A. COTTON .....               | Physique générale.                             |                                           |
|                   | J. DRACH .....                | Application de l'analyse à la géométrie.       |                                           |
|                   | Charles FABRY .....           | Physique.                                      |                                           |
|                   | Charles PÉREZ .....           | Zoologie.                                      |                                           |
|                   | Léon BERTRAND .....           | Géologie appliquée et géologie régionale.      |                                           |
|                   | R. LESPIEAU .....             | Théories chimiques.                            |                                           |
|                   | E. RABAUD .....               | Biologie expérimentale.                        |                                           |
|                   | P. PORTIER .....              | Physiologie comparée.                          |                                           |
|                   | É. BLAISE .....               | Chimie organique.                              |                                           |
|                   | P.-A. DANGEARD ....           | Botanique.                                     |                                           |
|                   | P. MONTEL .....               | Mécanique rationnelle.                         |                                           |
|                   | P. WINTREBERT ....            | Anatomie et histologie comparées.              |                                           |
|                   | O. DUBOSCQ .....              | Biologie maritime.                             |                                           |
|                   | G. JULIA .....                | Mathématiques générales.                       |                                           |
|                   | A. JOB .....                  | Chimie générale.                               |                                           |
|                   | A. MAILHE.....                | Étude des combustibles.                        |                                           |
|                   | L. LUTAUD.....                | Géographie physique.                           |                                           |
|                   | Eugène BLOCH.....             | Physique théorique et physique céleste.        |                                           |
|                   | N.....                        | Mécanique des fluides et applications.         |                                           |
| E. HÉROUARD....   | Zoologie.                     | E. DARMOIS.....                                | Physique.                                 |
| E. PÉCHARD.....   | Chimie (Enst P. C. N.).       | G. BRUHAT.....                                 | Physique.                                 |
| V. AUGER.....     | Chimie analytique.            | H. MOUTON.....                                 | Chimie physique.                          |
| M. GUICHARD....   | Chimie minérale.              | L. JOLEAUD.....                                | Paléontologie.                            |
| A. GUILLET.....   | Physique.                     | M. JAVILLIER....                               | Chimie biologique.                        |
| C. MAUGUIN.....   | Minéralogie.                  | A. DUFOUR.....                                 | Physique (P. C. N.).                      |
| L. BLARINGHEM..   | Botanique.                    | F. PICARD.....                                 | Zoologie (Évolution des êtres organisés). |
| L. BLARINGHEM..   | Botanique.                    | ROBERT-LÉVY....                                | Zoologie.                                 |
| A. MICHEL-LÉVY.   | Pétrographie.                 | A. DUNOYER.....                                | Optique appliquée.                        |
| A. DEREIMS.....   | Géologie.                     | A. GUILLERMOND.                                | Botanique (P. S. N.).                     |
| R. DONGIER.....   | Physique du globe.            | A. DEBIERNE....                                | Radioactivité.                            |
| A. DENJOY.....    | Calcul différent. et int.     |                                                |                                           |
| H. BÉNARD.....    | Physique (P. C. N.).          | Secrétaire.....                                | Daniel TOMBECK.                           |

A M. E.-E BLAISE

Professeur à la Faculté des Sciences.

*Témoignage profondément respectueux et reconnaissant.*



A MADemoisELLE MONTAGNE  
Chef de Travaux à la Faculté des Sciences.

*Hommage de ma respectueuse reconnaissance.*



A MES CHERS PARENTS.

*En témoignage d'affection.*



## INTRODUCTION

---

M. Blaise a montré que les composés organoiodozinciques réagissant à froid sur les chlorures d'acides donnent des cétones suivant l'équation :



Cette réaction a été étudiée par M. Blaise et ses élèves et appliquée à un grand nombre de chlorures d'acides à fonction complexe. Elle a permis de réaliser de nombreuses synthèses.

Lorsqu'on a affaire à un chlorure d'acide à fonction complexe il arrive qu'on n'obtienne pas le résultat simple exprimé par la réaction ci-dessus. Un cas particulièrement intéressant est celui des acides-alcools  $\alpha$ . Les acides-alcools  $\alpha$  peuvent être facilement transformés en chlorures d'acides, si l'on a soin de protéger la fonction alcool par une éthérification préalable (<sup>2</sup>). Si les chlorures ainsi obtenus réagissaient normalement sur les dérivés organozinciques mixtes on devrait obtenir, par saponification ultérieure de la fonction éther, des cétones-alcools  $\alpha$ . Mais l'expérience montre que la réaction s'effectue dans un autre sens.

On obtient des composés qui répondent à la formule prévue, mais dont la constitution est toute différente. Leur hydrolyse au moyen des alcalis ne donnent pas un acide et une cétone-alcool  $\alpha$ , mais une cétone à fonction simple avec régénération de l'acide-alcool primitif.

Le composé ainsi obtenu a la constitution d'un corps à la fois éther-sel et éther-oxyde dérivé d'un hydrate de cétone,

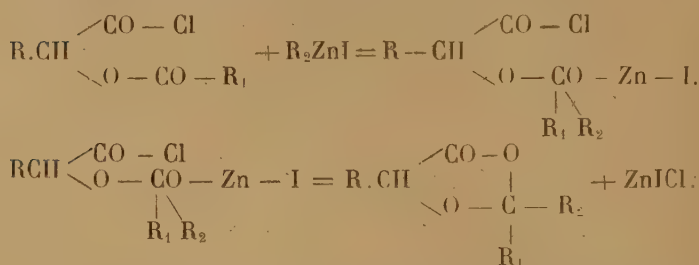
---

(<sup>1</sup>) Blaise : *Bull. Soc. Ch.* (4) t. 9, p. XIX.

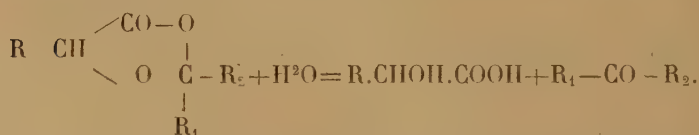
(<sup>2</sup>) Blaise : *C. R.* 154, 596.

auquel M. Blaise a donné le nom de cyclo acétal mixte <sup>(1)</sup>.

La réaction peut être exprimée de la façon suivante :



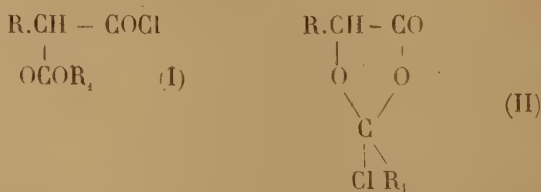
Le dédoublement de ces corps par hydrolyse en une cétone et un acide, ce dernier identique à l'acide-alcool primitif, s'explique de la manière suivante :



Il semble que dans cette réaction le dérivé organozincique agisse sur la fonction éther-sel acétique, plutôt que sur la fonction chlorure acide.

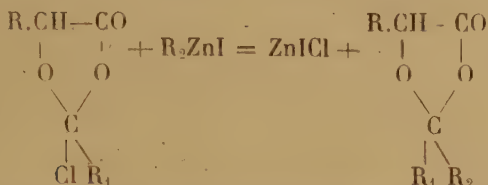
La formation de ces cycloacétals peut être due soit à une action particulière et cyclisante du dérivé organozincique sur le chlorure d'acide  $\alpha$ -acétoxylé soit au fait que ce chlorure d'acide possède déjà une structure cyclique.

On peut, en effet, envisager pour ce dernier corps deux formules de constitution, l'une normale (I) résultant de la substitution de Cl à l'hydroxyle du groupement carboxylique et l'autre présentant une formule cyclique (II).



<sup>(1)</sup> Blaise : *C. R.*, 154, 597.

Avec cette dernière la formation du cycloacétal s'explique aisément

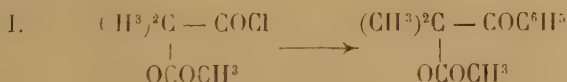


Nous avons cherché à élucider le mécanisme de cette réaction particulière des dérivés organozinciques sur les chlorures d'acides  $\alpha$ -acétoxylés.

L'acide-alcool employé par nous a été l'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique, déjà utilisé par M. Blaise pour obtenir le cycloacétal oxyisobutyrique de la méthyl-éthylcétone <sup>(1)</sup> et aussi dans la préparation des acides  $\alpha$ -cétoniques <sup>(2)</sup>, des cétones  $\alpha$ -halogénées <sup>(3)</sup>, des dicétones 1,4 acycliques <sup>(4)</sup> et des aldéhydes <sup>(5)</sup>.

Nous avons éthérifié la fonction alcool avec le chlorure d'acétyle et transformé le carboxyle en fonction chlorure d'acide à l'aide du chlorure de thionyle. Sur ce chlorure d'acide  $\alpha$ -acétoxylé nous avons fait réagir le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Si le chlorure possède la forme normale, la condensation de ce chlorure avec un hydrocarbure aromatique, en présence du chlorure, d'aluminium doit nous conduire à des cétones acétoxyées d'après la méthode générale de préparation des cétones de Friedel et Craft (I). Si le chlorure a une structure cyclique, cette même condensation doit donner les cycloacétals mixtes (II).



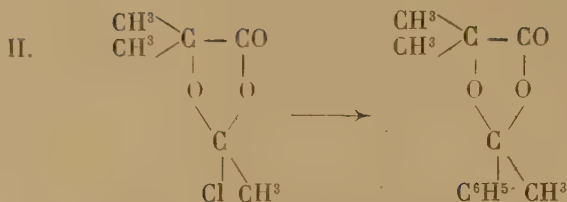
<sup>(1)</sup> Blaise : *C. R.*, 154, 598.

<sup>(2)</sup> Blaise : *C. R.*, 157, 1441.

<sup>(3)</sup> Blaise : *C. R.*, 155, 46.

<sup>(4)</sup> Blaise : *C. R.*, 158, 504.

<sup>(5)</sup> Blaise : *Bull. Soc. Ch.*, (4) 13, 661.



Les résultats de nos recherches montrent, qu'en réalité les deux réactions se produisent simultanément. Tout se passe, comme si le chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique était constitué par un mélange des deux formes avec prédominance de la forme cyclique.

En effet dans l'action du benzène sur le chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique, en présence du chlorure d'aluminium, le produit principal est le cycloacétal correspondant, auprès d'une quantité relativement faible de cétone  $\alpha$ -acétoxylée.

Cette cétone est peu stable. Elle se saponifie partiellement en sorte, que la condensation du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, donne naissance aux produits suivants :

1° cycloacétal oxyisobutyrique de la méthylphénylcétone et son produit de dédoublement, l'acétophénone.

2°  $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone ;

3°  $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.

Le rendement en cycloacétal est fortement abaissé par suite de l'hydrolyse partielle, qu'il subit au cours de l'opération. Tandis que les cycloacétals de la série grasse sont stables et peuvent être obtenus avec un bon rendement, ils se dédoublent dans la série aromatique avec beaucoup de facilité : au cours de l'opération, une grande partie du cycloacétal est hydrolysée.

Le choix de l'hydrocarbure aromatique ne semble pas être sans importance.

Si l'on emploie le benzène pour la condensation, une partie importante du cycloacétal est hydrolysée, mais avec le paraxylène, le dédoublement du cycloacétal formé est total,

et il ne nous a pas été possible d'isoler autre chose que la cétone provenant de ce dédoublement.

La condensation du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le paraxylène, en présence du chlorure d'aluminium fournit donc :

1° Le produit du dédoublement du cycloacétal oxyisobutyrique de la méthylxylcétone, la diméthylacétophénone ;

2° l' $\alpha$ -oxyisopropylxylcétone ;

3° l' $\alpha$ -acétoxyisopropylxylcétone.

Nous avons essayé de faire réagir sur le chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique les dérivés organozinciques mixtes, dans le but de voir, si la réaction nous conduirait directement aux cycloacétals ; nous nous sommes inspiré de la méthode décrite par MM. Blaise et Picard, reposant sur l'emploi des dérivés organozinciques mixtes arylés, employée par eux dans la préparation de l'éthoxyméthyl p. tolylcétone (1). Nos essais ont été infructueux.

---

*Ce travail a été exécuté au Laboratoire de Chimie organique de la Sorbonne sous la haute direction de M. le Professeur E.-E. BLAISE. C'est avec un vif sentiment de gratitude que je tiens à remercier cet excellent Maître, pour sa grande bienveillance, et pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.*

*Je remercie aussi très vivement Mlle MONTAGNE, Chef de Travaux, pour les encouragements qu'elle m'a témoignés et pour l'aide bienveillante qu'elle m'a toujours si obligeamment prêtée.*

*Qu'il me soit également permis d'exprimer à Mine RAMART-LUCAS, Maître de Conférences, ma profonde gratitude pour l'intérêt et la bienveillance qu'elle a daigné manifester pour mes travaux.*

---

(1) Blaise et Picard : *An. Ch.* (8), t. 25, p. 270.



# PREMIÈRE PARTIE

---

## CHAPITRE PREMIER

### Préparation de l'acide $\alpha$ -oxyisobutyrique.

La préparation de l'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique a fait l'objet de nombreux travaux. Il a été préparé en 1859 par Wurtz pour la première fois. Ce savant l'a obtenu par oxydation de l'amylglycol par l'acide nitrique et lui a donné le nom d'acide butylactique<sup>(1)</sup>.

Dans la même année, Staedeler l'obtint, en laissant en contact de l'acétone, de l'acide cyanhydrique et de l'acide chlorhydrique et en terminant la réaction par chauffage. Il a appelé le produit obtenu acide cétonique<sup>(2)</sup>.

En 1865, Frankland et Duppa le préparent en traitant l'éther diméthylque de l'acide oxalique par du zinc amalgamé et de l'iode de méthyle et décomposition ultérieure du produit de la réaction par l'eau. Ces auteurs lui ont donné le nom d'acide diméthylloxalique<sup>(3)</sup>.

En 1868, Markownikoff<sup>(4)</sup> laisse en contact pendant trois semaines un mélange d'acétone, d'acide cyanhydrique et d'acide chlorhydrique, et il chauffe ensuite pendant trois jours le mélange de ces substances. Il put identifier l'acide

---

(1) Wurtz : *Ann. Ch.* (3), 55, 460.

(2) Staedeler : *Lieb. Ann.* 111, 320.

(3) Frankland et Duppa : *Lieb. Ann.* 133, 90.

(4) Markownikoff : *Lieb. Ann.* 146, 339.

$\alpha$ -oxyisobutyrique avec les acides antérieurement préparés par les savants indiqués ci-dessus <sup>(1)</sup>.

D'autres savants, par la suite, ont préparé ce même acide par différentes méthodes, notamment M. Grignard <sup>(2)</sup> s'adressa à l'action des dérivés organomagnésiens, en particulier à l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur le chlorure d'éthoxalyle. Le rendement ne dépassait pas 35 %.

C'est à la méthode de Markownikoff que nous avons eu recours dans ses grandes lignes pour préparer l'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique, mais en y apportant quelques modifications. Nous avons employé quelques gouttes d'ammoniaque comme catalyseur.

On introduit dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup>, auquel on adapte un réfrigérant, successivement 58 g d'acétone et 118 g. d'acide cyanhydrique à 25 %, et l'on refroidit le mélange en plongeant le ballon dans l'eau glacée. Quand la température est d'environ 5°, on laisse tomber 4 ou 5 gouttes d'ammoniaque dans le ballon. Aussitôt une réaction se déclare, manifestée par un échauffement. On agite vivement, puis on laisse reposer pendant 6 heures. On ajoute alors 60 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique fumant, et on fait passer un courant de gaz chlorydrique sec jusqu'à saturation complète. Le mélange est chauffé pendant 8 heures à l'ébullition, en recueillant l'acide chlorhydrique qui se dégage. Après refroidissement, onessore le chlorure d'ammonium qui s'est formé, puis on évapore à sec le liquide dans le vide. Le résidu composé d'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique et de chlorhydrate d'ammoniaque est chauffé avec du benzène sec, la solution benzénique est versée sur un filtre à filtration chaude. L'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique cristallise par refroidissement. On le purifie par distillation. Il bout à 212° et fond à 79°. Le rendement est 70 % de la théorie.

---

(1) Markownikoff : *Lieb. Ann.* 153, 230.

(2) Grignard : *C. R.* 136, 1201.

## CHAPITRE II

**Préparation du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique**

La préparation du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique comporte deux phases :

1° L'éthérification de la fonction alcool tertiaire de l'acide oxyisobutyrique au moyen du chlorure d'acétyle.

2° L'action du chlorure de thionyle sur l'acide  $\alpha$ -acétoxylé.

Il n'est pas nécessaire d'isoler l'acide  $\alpha$ -acétoxylé.

Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon contenant 52 g. d'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique on laisse tomber goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brome, 39 g. de chlorure d'acétyle. La réaction est assez violente, cependant il n'est pas nécessaire de refroidir. Elle est terminée au bout d'une demi heure; à ce moment il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. L'acide étant ainsi étherifié, on prépare le chlorure en faisant agir le chlorure de thionyle sur l'acide  $\alpha$ -acétoxylé. Le chlorure de thionyle a l'avantage de ne donner que des produits de décomposition gazeux et, en outre, son point d'ébullition peu élevé permet d'éliminer sans difficulté l'excès employé. Dans le ballon contenant l'acide  $\alpha$ -acétoxylé, on introduit en une seule fois 89 g. de chlorure de thionyle. Le ballon se refroidit sensiblement. On laisse en contact à la température du laboratoire environ 12 heures. Puis on distille. Le chlorure passe à 70° sous 17 mm. Le rendement est de 75 % de la théorie. Ce chlorure a été préparé par M. Blaise lors de la préparation du cycloacétal oxyisobutyrique de la méthyléthylcétone (<sup>1</sup>), mais il n'a pas encore été décrit dans la littérature.

---

(<sup>1</sup>) Blaise : O. R., 154-596.

Dosage de Cl : 7.

Poids de substance : 0,5424 g.

Poids de AgCl : 0,4793 g.

Trouvé : Cl % = 21,85

Calculé pour  $C^4H^9O^2Cl$  : Cl % = 21,64

### Anilide du chlorure $\alpha$ -acétoxyisobutyryle.



Cette anilide a été préparée par l'action de l'aniline sur le chlorure  $\alpha$ -acétoxyisobutyryle. Le mode opératoire est le suivant :

On introduit dans un ballon à fond rond deux molécules d'aniline pure et sèche en solution benzénique. On refroidit le ballon dans un mélange réfrigérant puis on y introduit une molécule de chlorure, en agitant vivement. Après avoir dissous le chlorhydrate d'aniline par addition d'eau, la solution benzénique est lavée avec de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potassium. Enfin, on lave avec un peu d'eau et on sèche sur le sulfate de sodium anhydre. Après évaporation du solv. l'anilide cristallise. On la purifie par cristallisation dans le benzène. Le rendement est quantitatif. L'anilide est soluble dans l'alcool et soluble dans le benzène à chaud. Elle fond à 100°.

Dosage d'azote (Dumas) :

Poids de substance : 0,1999 g

Volume de N : 116 cm<sup>3</sup>; pression : 749 mm.; température : 21°.

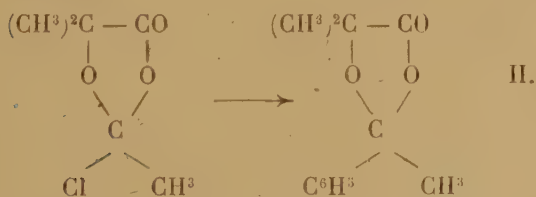
Trouvé pour N : % 6,50; calculé pour  $C^{12}H^{15}O^3$  N : N % = 6,33.

## DEUXIÈME PARTIE

### CHAPITRE PREMIER

#### Condensation du chlorure $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le benzène, en présence de chlorure d'aluminium.

Cette réaction doit nous conduire à l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone si le chlorure  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique présente la constitution d'un chlorure d'acide normal (I), ou bien au cyclocétal oxyisobutyrique de la méthylphénylcétone, si le chlorure  $\alpha$ -acétoxyisé existe sous la forme cyclique (II), ou bien à un mélange de deux corps : cétone éther et cycloacétal, si le chlorure est un mélange de deux chlorures isomères.



Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit une molécule (68 g.) de chlorure d'aluminium pulvérisé et 210 g. de benzène sec. On laisse tomber goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome une molécule (83 g.) de chlorure  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique, dilué dans son

volume de benzène sec. La réaction s'amorce tout de suite et on observe un dégagement de gaz chlorhydrique. La condensation se fait alors dans les meilleures conditions, lorsqu'on maintient la température entre 8 et 15°. Malgré toutes les précautions nous n'avons pas pu éviter complètement la formation des résines. Si la température s'élève, la quantité de résine augmente <sup>(1)</sup> et si elle s'abaisse le benzène cristallise. Il résulte de nos différents essais que cette température est la plus favorable. L'introduction du chlorure  $\alpha$ -acétoxybutyrique a duré environ 5 h. Lorsqu'elle est terminée, on abandonne le mélange à la température ordinaire pendant deux jours. On décompose alors le complexe, en versant le produit par petites portions dans un ballon contenant de l'eau glacée et un peu d'acide chlorhydrique pour détruire l'excès du chlorure d'aluminium. Ensuite on reprend le produit par l'éther, on le lave avec de l'eau et une solution de bicarbonate de potasse, on sèche la solution étherée sur le sulfate de soude anhydre. Après avoir chassé l'éther et le benzène, le poids du produit brut obtenu est de 38 g. On le rectifie sous pression réduite. Nous avons obtenu à la première distillation sous 30 mm. les six portions suivantes :

- 1° 111-135° (6 g.)
- 2° 135-146° (2,8 g.)
- 3° 146-154° (11,4 g.)
- 4° 154-170° (3,3 g.)
- 5° 170-200° (1,6 g.)
- 6° 200-245° (3 g.)

Les fractions 146-154 et 154-170 cristallisaient en partie. Nous avons essoré ces cristaux. Puis toutes ces fractions ont été successivement reprises et rectifiées à nouveau. Finale-

---

(1) Nous avons essayé de changer le mode opératoire en versant le chlorure d'aluminium par petites portions dans le ballon contenant le benzène et le chlorure d'acide. Le résultat était le même. Dans un autre essai, en remplaçant le chlorure d'aluminium par le perchlorure de fer, la résinification était très abondante.

ment, après plusieurs rectifications, nous avons obtenu sous 15 mm. les fractions suivantes :

1° 85-113° (6,8 g.)

2° 113-125° (1,7 g.)

3° 125-130° (3,2 g.)

4° 130-133° (3,8 g.)

5° 133-140° (4,1 g.)

6° 140-147° (4,4 g.)

Cette dernière fraction cristallisait entièrement.

## CHAPITRE II

### Etude du produit liquide.

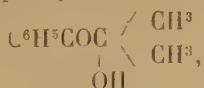
Nous étudierons ici successivement les différentes fractions précédemment obtenues.

#### § 1. — Etude de la fraction 85-113°.

La fraction 85-113° contient surtout de l'acétophénone. En effet, si nous la soumettons à l'action du chlorydrate de semicarbazide en présence de la quantité correspondante d'acétate de soude, elle fournit quantitativement la semicarbazone de l'acétophénone, fondant à 202°.

#### § 2. — Etude de la fraction 113-125°.

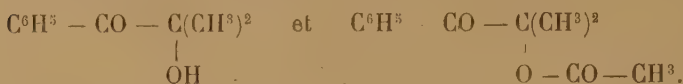
Cette fraction est constituée par un mélange d'acétophénone et de l' $\alpha$  oxyisopropylphénylcétone



mais contient surtout de l'acétophénone.

§ 3. — *Etude de la fraction 125-130°.*

Cette portion est formée par un mélange de l'a-oxy et l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone



Analyse de la fraction 3.

Poids de substance : 0,1422 g.,  $\text{CO}^2$  : 0,3734 g.,  $\text{H}^2\text{O}$  : 0,0916 g.

Trouvé C % = 71,62, H % = 7,21.

Poids de substance : 0,1193,  $\text{CO}^2$  : 0,3177 g.,  $\text{H}^2\text{O}$  : 0,0735 g.

Trouvé C % = 72,63, H % = 6,90.

Calculé pour  $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$  : C % = 73,27, H % = 7,31.

Calculé pour  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$  : C % = 69,9, H % = 6,8.

§ 4. — *Etude de la fraction 130-133°.*

Cette fraction est également un mélange de ces deux corps, ainsi que le montrent les analyses

Analyse sur la fraction 4.

Poids de substance : 0,2415 g.,  $\text{CO}^2$  = 0,6379 g.,  $\text{H}^2\text{O}$  = 0,1571 g.

Trouvé C % = 72,01 g., H % = 7,28.

Poids de substance : 0,1818 g.,  $\text{CO}^2$  = 0,4768 g.,  $\text{H}^2\text{O}$  = 0,1179 g.

Trouvé C % = 71,70, H % = 7,26.

Ces analyses nous permettent de conclure, que nous avons un mélange de cétone-éther et de cétone-alcool, qu'il n'est pas possible de séparer par distillation fractionnée.

## CHAPITRE III

§ 1. — *Séparation de la cétone-alcool de la cétone-éther par leurs semicarbazones.*

La distillation fractionnée ne nous permettant pas de séparer ces corps dont les points d'ébullitions sont très voisins et qui s'entraînent mutuellement dans la distillation, nous avons traité le mélange par le chlorhydrate de semicarbazide, en présence d'acétate de soude cristallisé en milieu hydroalcoolique. Nous avons obtenu un mélange de semicarbazones correspondant à l' $\alpha$ -oxy et l' $\alpha$  acétoxyisopropylphénylcétone que nous avons essayé de séparer par cristallisation fractionnée. Les deux semicarbazones ayant à peu près les mêmes degrés de solubilité dans les différents solvants utilisés par nous, la séparation de ces deux semicarbazones est extrêmement laborieuse. Après un grand nombre de fractionnements, nous avons réussi à séparer en petite quantité un produit cristallisé pur fondant à  $188^{\circ}$  —  $190^{\circ}$  par un chauffage progressif au bloc Maquenne et à  $199^{\circ}$  instantanément. C'est la semicarbazone de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone. Il n'est pas possible d'obtenir ainsi à l'état pur la semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone, un peu plus soluble que la première.

Dosage d'azote (Dumas)

Poids de substance : 0,1616 g

Volume d'azote : 23.55 cm<sup>3</sup>, température  $21^{\circ}$ , pression 759 mm.

Trouvé N % = 16,50

Calculé pour C<sup>13</sup>H<sup>17</sup>O<sup>3</sup>N<sup>2</sup> : N % = 15 97.

§ 2. — *Saponification du mélange des deux cétones.*

La séparation des deux cétones au moyen de leurs semicarbazones n'étant pas possible, nous avons dû avoir recours

à un autre moyen chimique. Nous avons d'abord isolé l' $\alpha$ -oxysopropylphénylcétone à l'état de pureté en saponifiant le mélange avec une solution aqueuse de potasse à 8 %. La cétone-alcool ainsi préparée a été étherifiée ensuite au moyen de l'anhydride acétique. Nous avons ainsi reproduit l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone primitive et nous avons pu en préparer quelques dérivés.

Dans un ballon à fond rond muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit le mélange des deux cétones et une solution aqueuse de potasse à 8 % (environ une molécule et 25 % d'excès). Puis on chauffe à reflux le mélange pendant 8 heures au bain de sable. On agite fréquemment le ballon pendant la durée du chauffage, afin de favoriser la saponification. Après refroidissement on reprend par l'éther, la solution étherée est séchée avec du sulfate de soude anhydre. Après distillation de l'éther, on distille dans le vide la cétone-alcool. Elle passe sous 12 mm. à 125°.

Nous avons identifié l'acide acétique formé au cours de l'opération et qui se trouve dans la solution aqueuse sous forme de sel de potasse.

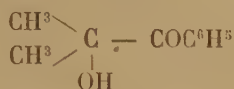


On évapore à sec la solution aqueuse après l'avoir neutralisée et on reprend le résidu par l'alcool absolu qui dissout seulement les sels alcalins organiques. La solution alcoolique est ensuite évaporée et on traite le résidu par un peu d'acide sulfurique concentré et d'alcool absolu. On chauffe pendant 2 heures et on distille tout ce qui passe au-dessous de 100°. Comme l'éther acétique et l'alcool distillent à la même température, on lave le produit distillé avec une solution saturée de chlorure de sodium pour enlever l'alcool. On obtient alors l'éther éthylique de l'acide acétique, reconnaissable à son odeur intense.

## CHAPITRE IV

 § 1. —  $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.

Cette cétone-alcool est un liquide



jaunâtre, très visqueux, sans odeur caractéristique soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène, et bouillant à 125° sous 12 mm.

Analyse :

Poids de substance : 0,2039 g.,

CO<sup>2</sup> : 0,5478 g., H<sup>2</sup>O : 0,1371 g.,

Trouvé C % = 73,29, H % = 7,52,

Calculé pour C<sup>10</sup>H<sup>12</sup>O<sup>2</sup> : C % = 73,27, H % = 7,31.

Collet (1) indique qu'il a obtenu cette cétone alcool par saponification de la cétone-éther correspondante, mais pas dans un état assez pur, pour pouvoir l'analyser ; il ne l'a pas distillée.

 § 2. — Semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.


Nous avons préparé la semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone en milieu neutre, au moyen du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de sodium.

On introduit dans un ballon le chlorhydrate de semicarbazide une molécule et 10 %) et une molécule d'acétate de sodium cristallisé. On dissout ces deux sels dans la quantité

(1) Collet : C. R. 125, 354 (1897).

suffisante d'eau, puis on ajoute une molécule de la cétone-alcool. On rend la liqueur homogène par addition d'alcool à 95°. On laisse deux jours en contact, puis on laisse évaporer l'alcool. La semicarbazone se dépose. Le rendement est quantitatif. Elle cristallise, en donnant des paillettes blanches, qui fondent à 184-185°, par chauffage progressif, et à 187° instantanément, en projetant la substance sur le bloc Maquenne. Elle est insoluble dans l'éther, le benzène, le toluène, l'acétone. On la fait cristalliser dans l'alcool méthylique.

Dosage d'azote (Dumas).

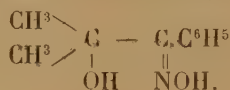
Poids de substance : 0,1751 g.,

Volume de N = 29,55 cm<sup>3</sup>. Température 19°. Pression 755 mm.,

Trouvé N % = 19,18,

Calculé pour C<sup>11</sup>H<sup>15</sup>O<sup>2</sup>N<sup>3</sup>, N % = 19,00

### § 3. — Oxime de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.



Pour préparer l'oxime de la cétone-alcool, on opère de la manière suivante.

On mélange 2 g. de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone avec 1,2 g. d'acétate de sodium cristallisé et 1,2 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine, dissout dans la quantité suffisante d'eau. On ajoute de l'alcool afin de rendre le mélange homogène. Après deux jours de contact à froid, on laisse évaporer l'alcool. L'oxime se fait quantitativement. On la purifie par cristallisation dans le benzène ou la ligroïne ; elle se présente en paillettes blanches fondant à 106°.

Dosage d'azote (Dumas),

Poids de substance : 0,1509 g.,

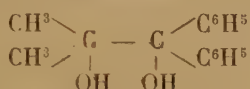
Volume de N : 11,4 cm<sup>3</sup>. Température 19°. Pression 762 mm ,

Trouvé N % = 8,67,

Calculé pour C<sup>10</sup>H<sup>13</sup>O<sub>2</sub> N : N % = 8,38.,

§ 4. — *Action du bromure de phénylmagnésium  
sur l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.*

Cette réaction doit nous conduire normalement au 1, 1 diphényl, 2 méthyl, 1,2 propandiol



et la réaction se fait en effet dans le sens indiqué. Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant de Vigreux et contenant 15 g. de magnésium, recouvert d'éther anhydre, on fait tomber goutte à goutte au moyen d'une ampoule à brome 5 g. de bromure de phényle. Quand la réaction est terminée, on introduit goutte à goutte de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone en refroidissant légèrement le ballon dans l'eau à 18°. La réaction est assez vive. Lorsqu'elle est terminée, on verse le contenu du ballon par petites portions dans l'eau glacée, contenant de l'acide chlorhydrique. On reprend par l'éther. On sèche la solution éthérée sur le sulfate de soude anhydre et l'on chasse l'éther. Le résidu est alors entraîné à la vapeur d'eau qui élimine l'excès du bromure de phényle et le diphényle ayant pu se former au cours de l'opération. Le résidu cristallise. Nous l'avons fait cristalliser dans la ligroïne. Les cristaux obtenus, fondant à 90°, ont été identifiés à ceux de la pinacone préparée d'après la méthode de Meerwein (1), en condensant le bromure de phénylmagnésium et l'oxyisobutyrate de méthyle. Le mélange des cristaux, fondait également à 90°.

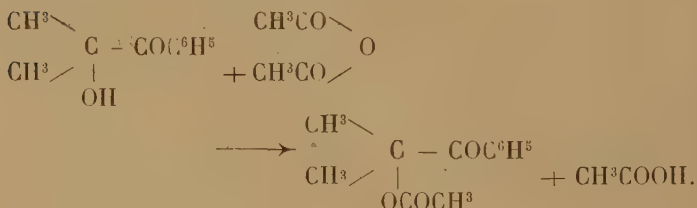
(1) Meerwein *Centralblatt*, 1913, 4, 1864.

## CHAPITRE V

§ 1. —  $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone.

Cette cétone éther a été obtenue avec un grand degré de pureté et en rendement quantitatif par éthérification de la fonction alcool et de la cétone-alcool au moyen de l'anhydride acétique, d'après le schéma suivant :

On opère de la manière suivante :



On introduit dans un ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant à reflux, une molécule de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone et 2 molécules d'anhydride acétique. On chauffe à l'ébullition le mélange pendant six heures. On distille ensuite sous pression réduite, le contenu du ballon. Le mélange d'acide et d'anhydride acétique passe d'abord ; puis le thermomètre monte rapidement pour se fixer à 135-137° sous 14 mm. point d'ébullition de la cétone éther pure déjà obtenue par Collet <sup>(1)</sup>.

L' $\alpha$  acétoxyisopropylphénylcétone est un liquide légèrement coloré, très visqueux d'odeur aromatique et soluble dans l'éther, l'alcool et le benzène.

Collet <sup>(1)</sup> indique qu'elle bouillait sous 15-20 mm. à 135-140°.

(1) Collet : *C. R.* t. 125, p. 354 (1897).

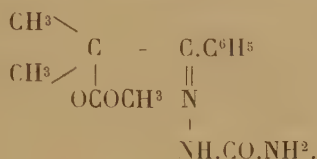
## Analyses :

Poids de substance : 0,1413 g.  $\text{CO}_2$  : 0,3617 g.  $\text{H}_2\text{O}$  : 0,0870.

Trouvé. C % = 69,83, H % = 6,89,

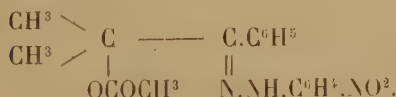
Calculé pour  $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$ , C % = 69,90 : H % = 6 80.

§ 2. - Semicarbazone de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone.



Nous avons préparé cette semicarbazone au moyen du chlorhydrate de semicarbazide et de l'acétate de soude cristallisé. La semicarbazone cristallise en paillettes blanches, qui fondent à 188-190° par chauffage progressif au bloc Maquenne et instantanément à 199°. Mélangée avec la semicarbazone, obtenue antérieurement par action du chlorhydrate de semicarbazide sur le mélange cétone-alcool et cétone-éther, son point de fusion n'est pas abaissé. Elle est insoluble dans l'éther, le benzène, le toluène et assez soluble dans l'alcool absolu. On la fait cristalliser au sein de l'alcool méthylique. Elle a donc des solubilités et un point de fusion très voisins de ceux de la semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone. Le mélange de ces deux semicarbazones voit son point de fusion abaissé de 34°.

§. 3 - Paranitrophénylhydrazone  
de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone



La paranitrophénylhydrazone s'obtient par l'action de la paranitrophénylhydrazine sur l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcé-

tone en solution acétique. Nous avons opéré de la manière suivante :

On introduit dans un ballon à fond plat une molécule et 10 % de paranitrophénylhydrazine, fraîchement purifiée par cristallisation dans l'alcool. On la dissout dans la quantité nécessaire d'acide acétique, en chauffant au besoin très légèrement. Puis on ajoute une molécule de la cétone-éther. Après deux jours de contact, il se dépose des cristaux de paranitrophénylhydrazone, qu'on essore. On la fait cristalliser dans l'acétate d'éthyle. Elle est insoluble dans le benzène et la ligroïne et peu soluble dans l'alcool. Elle fond à 171°.

Dosage d'azote (Dumas).

Poids de substance : 0,1038 g.

Volume de N : 14,3 cm<sup>3</sup>.

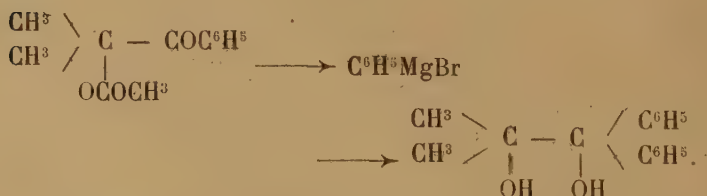
Température 20°. Pression 759 mm.

Trouvé N % : 15,46.

Calculé pour C<sup>18</sup>H<sup>19</sup>O<sup>4</sup>N<sup>3</sup> : N % = 15,51.

#### §. 4. — Action du bromure de phénylmagnésium sur l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone.

Pour identifier l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone nous avons eu recours à une réaction analogue à celle qui nous a permis d'obtenir le 1,1 diphényl, 2 méthyl, 1,2 propandiol. Nous avons fait agir le bromure de phénylmagnésium sur la cétone-éther.



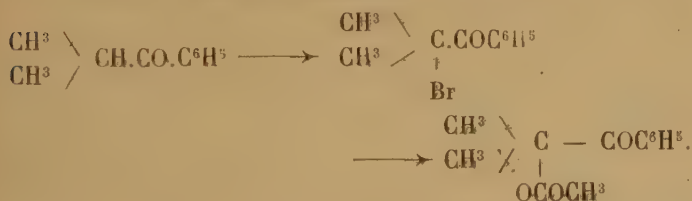
Si la réaction est complète nous devons obtenir le glycol correspondant, mais il peut se faire que la fonction éther ne

soit pas touchée par le réactif de Grignard. Pour arriver au glycol, il suffira dans ce cas de saponifier le produit obtenu par la potasse alcoolique, de telle sorte, que si la fonction éther avait échappé à la réaction, nous la transformions en fonction alcool. La préparation est analogue à celle qui a été précédemment décrite dans le cas de la cétone-alcool. L'action du bromure de phénylmagnésium sur l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone nous a donné, en effet, le 1,1 diphenyl, 2, méthyl, 1,2 propandiol, fondant à  $90^{\circ}$ . Ces cristaux ont été identifiés avec ceux de la pina one obtenue d'après la méthode de Meerwein (<sup>1</sup>).

## CHAPITRE VI

### Essais de synthèse de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone à partir de l'isopropylphénylcétone.

La condensation de l'isopropylphénylcétone bromée et de l'acétate de soude avait permis à Collet (<sup>2</sup>) d'obtenir un produit bouillant à  $135-140^{\circ}$  sous 15-20 mm qu'il considérait comme étant l' $\alpha$  acétoxyisopropylphénylcétone.



Nous avons essayé de préparer l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone d'après cette méthode. Mais nous avons constaté que la condensation de l'isopropylphénylcétone bromée avec l'acé-

(<sup>1</sup>) Meerwein, *loc. cit.*

(<sup>2</sup>) Collet: *C. R.* 125 354.

tate de soude ne se fait que partiellement et qu'il est très difficile de l'obtenir totale.

La cétone-éther obtenue contient donc toujours une certaine proportion de l'isopropylphénylcétone bromée, les deux corps ayant des points d'ébullition très voisins (l'isopropylphénylcétone bromée bout sous 17 mm à 133° <sup>(1)</sup>).

Nous avons remplacé alors l'acétate de soude par le carbonate de potasse en solution aqueuse à 25 %, mais là encore nous nous sommes heurtés aux mêmes difficultés.

Dosage de Br.

Poids de substance : 0,3424 g.

Poids de Ag. Br. : 0,1883 g.

Trouvé : Br = 23,4 %.

Calculé pour  $C^{10}H^{14}OBr$  : Br = 35,1 %.

## CHAPITRE VII

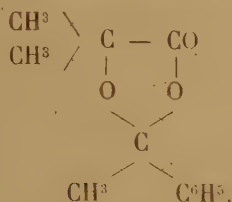
Nous avons vu que la condensation du chlorure  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le benzène a donné un produit liquide et un produit cristallisé. Le produit liquide est constitué par un mélange de l' $\alpha$  axy et l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone.

Nous allons étudier ici les fractions qui cristallisent.

1° La fraction 133-140° est constituée d'un mélange de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone et du cycloacétal oxyisobutyrique de la méthylphénylcétone. En effet, cette fraction laisse déposer quelques cristaux du cycloacétal. Par des rectifications successives, on sépare la plus grande partie du cycloacétal.

2° La portion 140-147 ne contient que le cycloacétal et cristallise entièrement.

<sup>(1)</sup> Collet : *Bull. Soc. Chim.* (3) 17,78.

§ II. — *Cycloacétal oxyisobutyrique de la méthylphénylcétone.*


Le cycloacétal cristallise en grands cristaux blancs, fondant à 60° qu'on a fait cristalliser dans l'alcool étendu, ou dans la ligroïne. Ils sont solubles dans l'éther, le benzène, l'alcool méthylique, l'acétate d'éthyle assez solubles dans l'alcool absolu à froid.

## Analyses :

Poids de substances : 0,2025 g. CO<sub>2</sub> : 0,5252 g. H<sub>2</sub>O : 0,1256 g.

Trouvé C % = 69,98 H % = 6,94.

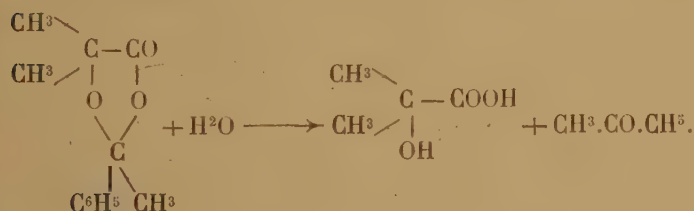
Poids de substance : 0,1870 g., CO<sub>2</sub> : 0,4037 g., H<sub>2</sub>O : 0,1256 g.,

Trouvé : C % = 70,12, H % = 7,33,

Calculé pour : C<sup>12</sup>H<sup>18</sup>O<sup>3</sup> : C % = 69,9 : H % = 6,8.

 § 2. — *Dédoublément du cycloacétal oxyisobutyrique de la méthylphénylcétone.*

L'hydrolyse du cycloacétal doit nous conduire normalement à une cétone à fonction simple, tandis que l'acide alcool primitif est régénéré. En effet, nous avons obtenu par hydrolyse au moyen de la potasse alcoolique, l'acétophénone et l'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique.



On opère de la manière suivante :

On introduit dans un ballon à fond rond, surmonté d'un réfrigérant à reflux, une molécule du cycloacétal et deux molécules d'une solution aqueuse de potasse à 50 %. On rend la liqueur homogène, en ajoutant de l'alcool à 25 %. On chauffe alors à l'ébullition pendant 8 heures. Ensuite on distille l'alcool sous pression réduite. Le résidu est repris par l'éther, et la solution étherée est séchée avec le sulfate de soude anhydre; on chasse l'éther et on identifie l'acétophénone par sa semicarbazone, fondant à 201°. Le rendement est quantitatif.

La solution aqueuse est évaporée à sec sous pression réduite, le résidu acidifié avec un peu d'acide chlorhydrique concentré et repris par l'éther. La solution étherée est séchée avec du sulfate de soude anhydre, puis on chasse l'éther et l'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique cristallise. Les cristaux fondent à 79°.

---

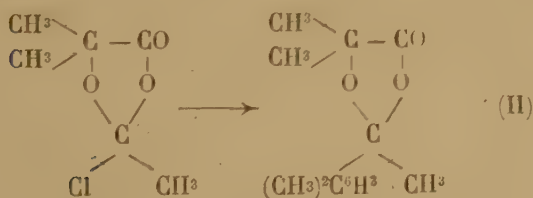
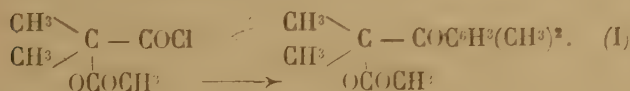
# TROISIÈME PARTIE

## CHAPITRE PREMIER

### Condensation du chlorure de l'acide $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le paraxylène, en présence de chlorure d'aluminium.

Pour voir si la réaction de Friedel et Craft appliquée au chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique comportait un caractère de généralité, nous avons essayé de condenser ce même chlorure avec le paraxylène. Le mode opératoire est le même que le précédent. Les conditions de température dans lesquelles la réaction se fait le mieux, sont seulement un peu différentes. Dans la condensation avec le benzène, la température de réaction la plus favorable était comprise entre 8-15°; avec le paraxylène, on maintient d'abord le mélange aux environs de 15°, température légèrement supérieure au point de fusion du paraxylène. Mais dès que la réaction est amorcée, la température est ramenée entre 6-10°.

Nous n'avons obtenu que très peu de résines : la réaction se passe normalement d'après le schéma suivant :



Le rendement brut est de 42 g. en partant de 75 g. de chlorure. Le produit est rectifié sous pression réduite. Nous avons obtenu sous 12 mm. de pression les fractions suivantes :

|                        |                       |
|------------------------|-----------------------|
| (1) 70-110 (0,5 g.),   | (4) 135-145 (6,0 g.). |
| (2) 110-120 (16,6 g.), | (5) 145-155 (6,2 g.). |
| (3) 120-135 (5,8 g.),  | (6) 155-170 (3,7 g.). |

Ces fractions ont été alors successivement reprises et rectifiées à nouveau. Après plusieurs rectifications, nous avons obtenu finalement sous 15 mm. les fractions suivantes :

|                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| (1) 75-113 (0,3 g.),   | (4) 120-135 (10,7 g.), |
| (2) 113-114 (12,9 g.), | (5) 135-145 (8,1 g.).  |
| (3) 114-120 (2 8 g.),  | (6) 145-153 (1,3 g.).  |

## CHAPITRE II

### § 1<sup>er</sup>. -- *Etude de la fraction 113-114.*

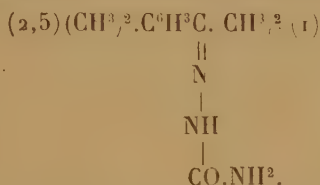
Cette fraction est formée presque uniquement de la 2,5 diméthyl acétophénone bouillant à 112° sous 18 mm. (1) provenant du dédoublement du cycloacétal. Nous l'avons identifié par son oxime, fondant à 58°, préparée par Claus (2). Nous avons préparé aussi la semicarbazone et la paranitro-phénylhydrazone de cette cétone qui, jusqu'à présent, n'avaient pas encore été signalées dans la littérature.

(1) Klage : *Ber. D. ch. G.* t. 31, p. 1300.

(2) Claus : *Journ. f. prakt. Chem.* (2) 46, 479.

§ 2. — *Semicarbazone de la 2,5 diméthylacétophénone.*

Cette semi-carbazone a été obtenue quantitativement



par l'action du chlorhydrate de semicarbazide en présence de la quantité correspondante d'acétate de soude sur la 2-5 diméthylacétophénone.

Cette semicarbazone est insoluble dans l'éther et la ligroïne, assez soluble dans le benzène, l'alcool, l'alcool méthylique et le toluène. On la fait cristalliser dans l'acétate d'éthyle. Elle fond à 153°.

Dosage d'azote (Dumas) :

Poids de substance : 0,1108 g.,

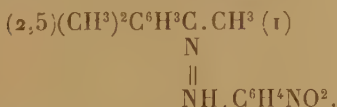
Volume de N : 20,1 cm<sup>3</sup>.,

Pression : 756 mm. Température 20°,

Trouvé : N % = 20,55,

Calculé pour C<sup>11</sup>H<sup>15</sup>ON<sup>3</sup> : N % = 20,50.

§ 3. — *Paranitrophénylhydrazone de la 2-5 diméthylacétophénone.*



En faisant agir la paranitrophénylhydrazine en solution acétique sur le 2-5 diméthylacétaphénone, nous avons obtenu cette paranitrophénylhydrazone. Elle est peu soluble dans l'alcool, insoluble dans la ligroïne et peut être cristallisée dans le benzène ou le toluène. Elle fond à 152°.

Dosage d'azote (Dumas) :

Poids de substance : 0,1069 g.,

Volume de N : 14,4 cm<sup>3</sup>,

Pression : 748 mm. Température 23°,

Trouvé N % 15,09,

Calculé pour C<sup>16</sup>H<sup>17</sup>O<sup>2</sup>N<sup>3</sup> : N % = 14,84.

### CHAPITRE III

#### Séparation de la cétone-alcool de la cétone-éther.

Les fractions 120-135, 135-145 et 145-153 sont des mélanges de l' $\alpha$ -oxy et de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylxylylcétone, très difficilement séparables par distillation fractionnée. Nous n'avons pas cherché à séparer les deux corps par leurs semicarbazones, cette méthode présentant trop de difficultés. Nous avons tout de suite utilisé la méthode qui nous a réussi dans le cas de la condensation avec le benzène, c'est-à-dire :

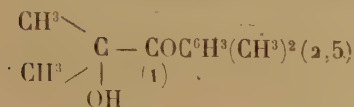
1° la saponification du mélange par une solution aqueuse de potasse.

2° l'éthérification du produit de saponification au moyen de l'anhydride acétique.

Pour obtenir les deux cétones à l'état de pureté, la saponification a été effectuée avec une solution aqueuse de potasse de 8 %. La cétone-alcool a été rectifiée sous pression réduite.

# CHAPITRE IV

## § 1. — $\alpha$ -oxyisopropylxylicétone.



Cette cétone-alcool est une huile de teinte jaune verte, très visqueuse, sans odeur caractéristique. soluble dans l'alcool, l'éther et le benzène et bouillant sous 16 mm à 137°.

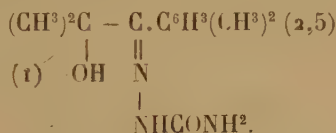
Analyses :

Poids de substance: 0.0500 g. ; CO<sup>2</sup>O, 1371 g. H<sup>2</sup>O : 0.0381 g.

Trouvé H o/o = 8,53 ; C o/o = 74,89.

Calculé pour C<sup>12</sup>H<sup>16</sup>O<sup>2</sup> : H o/o = 8,33 ; C o/o = 75,00.

## § 2. — Semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylxylicétone.



Cette semicarbazone a été préparée en milieu neutre par l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur la cétone-alcool, en présence de la quantité correspondante de l'acétate de soude cristallisé. Elle fond à 166° et on la purifie par cristallisation dans le benzène. Le rendement est quantitatif.

Dosage d'azote (Dumas).

Poids de substance : 0,146 g.

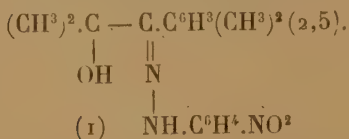
Volume de N : 22,5 cmm<sup>3</sup>.

Pression 751 mm. Température 21°.

Prouvé N o/o = 17,10.

Calculé pour C<sup>13</sup>H<sup>19</sup>O<sup>2</sup>N<sup>3</sup> : N o/o = 16,87.

§ 3. — *Paranitrophénylhydrazone*  
de l' $\alpha$ -oxyisopropylxylicétone.

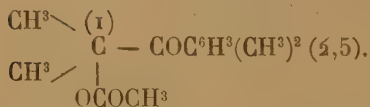


Elle a été obtenue par l'action de la paranitrophénylhydrazine sur la cétone-alcool en solution acétique. Le produit ne cristallisant qu'en partie de soi-même, nous l'avons précipité par l'eau. La paranitrophénylhydrazone est insoluble dans l'alcool. On la fait cristalliser dans le benzène. Elle fond à  $219^\circ$ .

A cause de la très petite quantité de substance dont nous disposions, nous n'avons pas pu faire de dosage d'azote.

## CHAPITRE V

§ 1. —  $\alpha$ -acétoxyisopropylxylicétone



Cette cétone a été obtenue avec un grand degré de pureté par éthérification de l' $\alpha$  oxyisopropylxylicétone au moyen de l'anhydride acétique.

L' $\alpha$ -acétoxyisopropylxylicétone est un liquide très visqueux, jaunâtre, bouillant sous 17 mm à  $148^\circ$ .

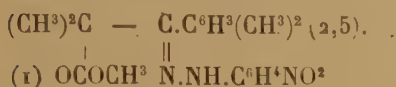
Analyses :

Poids de substance : 0,1411 g;  $\text{CO}^2$  : 0,3705 g;  $\text{H}^2\text{O}$  : 0,1007 g.

Trouvé : C % = 71,76 ; H % = 7,98.

Calculé pour  $\text{C}^{14}\text{H}^{18}\text{O}^3$  : C % = 71,75 ;  $\text{H}^2\text{O}$  = 7,68.

§ 2. — *Paranitrophénylhydrazone*  
*de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylxylcétone.*



Elle a été obtenue par l'action de la paranitrophénylhydrazine sur la cétone-éther en solution acétique. Le rendement est quantitatif. Elle est assez soluble dans l'alcool et peu soluble dans le benzène à froid. On la fait cristalliser dans le toluène. Elle fond à  $212^\circ$ . Le point de fusion est fortement abaissé si on la mélange à la paranitrophénylhydrazone de la cétone-alcool.

Dosage d'azote (Dumas).

Poids de substance : 0,1609 g.

Volume de N : 16,45 cm<sup>3</sup>.

Pression : 758 mm. Température  $19^\circ$ .

Trouvé : N % = 11,65.

Calculé pour  $\text{C}^{20}\text{H}^{23}\text{O}^4 \text{N}^3$  : N % = 11,38.

## CHAPITRE VI

La condensation du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le paraxylène, nous a donné un mélange de l' $\alpha$ -oxy et l' $\alpha$ -acétoxyiso propylphénylcétone, ainsi que la 2,5 diméthylacétophénone, provenant du dédoublement du cyclocétal oxyisobutyrique de la méthylxylcétone. Celui-ci étant totalement hydrolysé, nous ne l'avons pas pu isoler.



## CONCLUSION

---

Nous résumerons en quelques mots les résultats que nous avons obtenus dans le présent travail.

Nous avons montré que la condensation du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique avec le benzène et avec le paraxylène, en présence du chlorure d'aluminium, donne comme produit principal de la réaction le cycloacétal correspondant dont le dédoublement fournit la cétone correspondante avec régénération de l'acide  $\alpha$ -oxyisobutyrique. A côté du cycloacétal, il se forme un mélange de cétone-éther et de la cétone alcool correspondante. qu'on peut très facilement obtenir à l'état pur. Si l'on ramène les rendements obtenus à 100 g. de chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique (en tenant compte, pour l'estimation de la quantité de cycloacétal obtenu, de la cétone provenant du dédoublement de ce dernier), on arrive aux résultats suivants :

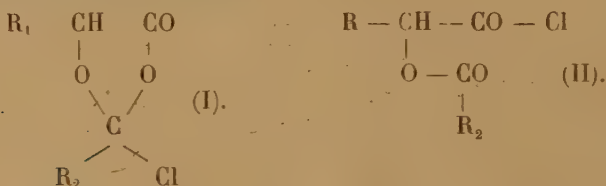
Avec le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, le poids du cycloacétal formé et partiellement dédoublé est de 22 à 23 g. On peut estimer à 12 g. environ le poids de la cétone éther.

Avec le paraxylène on est conduit à admettre, qu'il se forme environ 38 g de cycloacétal, d'ailleurs entièrement dédoublé, et 20 g. environ de cétone-éther. Le rendement est donc supérieur dans cette réaction, mais il semble bien que dans les deux cas, la fraction du chlorure  $\alpha$ -acétoxylé qui réagit sous forme cyclique soit sensiblement la même.

On peut admettre que les 2,3 environ de ce chlorure  $\alpha$  acétoxylé réagissent sous forme normale.

Ainsi donc, tandis que l'action des chlorures  $\alpha$ -acétoxylés

sur les dérivés organozinciques mixtes, a lieu dans un sens unique et conduit exclusivement aux cycloacétals mixtes, l'action de ces mêmes chlorures sur les carbures benzéniques, en présence de chlorure d'aluminium, se présente dans deux sens différents et donne à la fois des cycloacétals mixtes et des cétones  $\alpha$ -acidoxyllées. De là à considérer les chlorures  $\alpha$ -acidoxyllés comme susceptibles de réagir sous deux formes isomères il n'y a qu'un pas.



La forme chlorure cyclique I, correspondant aux cycloacétals, serait la forme normale, mais s'isomérisant en chlorure acyclique II, sous l'influence du chlorure d'aluminium. Il y aurait donc entre ces deux chlorures une relation analogue à celle qui existe entre les deux chlorures de l'acide o-phthalique, dont l'un symétrique et acyclique, fond à 10-11°, tandis que l'autre, assymétrique et cyclique, fond à 88-89 (<sup>1</sup>).

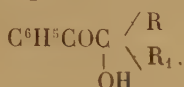


Toutefois, dans le cas du chlorure o-phthalique c'est le passage à la forme cyclique qui se produit sous l'influence du chlorure d'aluminium, contrairement à ce qui avait lieu pour les chlorures  $\alpha$ -acidoxyllés.

Nous n'avons d'ailleurs pas réussi à séparer les deux formes à l'état solide, dans le cas du chlorure  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique. Quant à considérer ce chlorure liquide comme un mélange en équilibre de deux formes qui seraient tautomères, c'est une hypothèse que rien jusqu'ici ne confirme.

(<sup>1</sup>) Schreiber : *Centralblatt*, 1912, II, p. 29 et *Lieb. Ann.*, 227, p. 193.

Enfin, on connaît jusqu'ici un petit nombre de cétones-alcools du type de celle que nous avons préparé



La méthode que nous avons appliquée, si elle est laborieuse, permet du moins de les obtenir avec une grande pureté.

Au cours de notre travail, nous avons préparé les corps suivants, qui n'ont pas encore été signalés dans la littérature :

- 1° Anilide du chlorure de l'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique
  - 2° Cycloacétal oxyisobutyrique de la méthylphénylcétone.
  - 3° Semicarbazone de l' $\alpha$  acétoxyisopropylphénylcétone.
  - 4° Paranitrophénylhydrazone de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylphénylcétone.
  - 5°  $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.
  - 6° Semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.
  - 7° Oxime de l' $\alpha$ -oxyisopropylphénylcétone.
  - 8° Semicarbazone de la 2,5 diméthylacétophénone.
  - 9° Paranitrophénylhydrazone de la 2,5 diméthylacétophénone.
  - 10°  $\alpha$ -acétoxyisopropylxylylcétone.
  - 11° Paranitrophénylhydrazone de l' $\alpha$ -acétoxyisopropylxylylcétone.
  - 12°  $\alpha$ -oxyisopropylxylylcétone.
  - 13° Semicarbazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylxylylcétone.
  - 14° Paranitrophénylhydrazone de l' $\alpha$ -oxyisopropylxylylcétone.
-



# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

## La Fluorescence.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 20 Mai 1927.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 20 Mai 1927.

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

S. CHARLETY.





